

⑤ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開

平成3年(1991)9月25日

C 09 B 25/00  
C 09 K 19/60

D 7537-4H  
6742-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 イミド化合物の製造方法

⑮ 特 願 平2-11804

⑯ 出 願 平2(1990)1月23日

⑰ 発 明 者 小 木 曾 章 神奈川県横浜市戸塚区平戸3-42-7  
⑰ 発 明 者 赤 堀 宏 行 神奈川県横須賀市追浜南町2-47  
⑰ 発 明 者 三 沢 伝 美 神奈川県横浜市栄区飯島町2882  
⑰ 発 明 者 伊 藤 尚 登 神奈川県横浜市栄区飯島町2882  
⑰ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

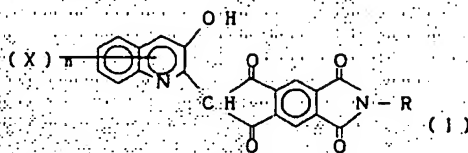
明 細 書

1. 発明の名称

イミド化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

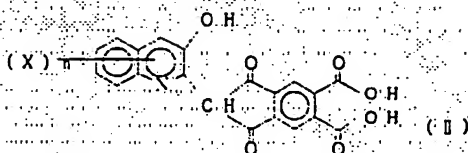
1) 一般式 (I)



(式 (I) 中、X はハロゲン原子、メチル基、メトキシ基を表わし、n は 0 または 1 を表わし、R は置換または無置換アルキル基、アリール基、複素環基を表わす。)

で示される化合物を製造するに際して、

一般式 (II)

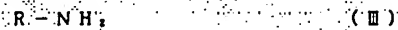


(式 (II) 中、X、n は式 (I) の X、n と同一

の意味を表わす。)

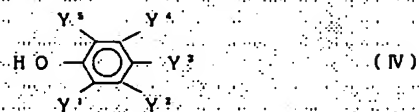
で示されるジカルボン酸と

一般式 (III)



(式 (III) 中、R は式 (I) 中の R と同一の意味を表わす。)

で示されるアミンを一般式 (IV)



(式 (IV) 中、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup> は水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を表わす。)

で示されるフェノール誘導体を溶媒として加熱反応させることを特徴とする式 (I) で表わされる化合物の製造方法

2) 加熱温度が 50 ~ 200℃ である請求項 1 記載の製造方法。

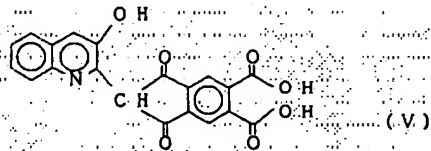
### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

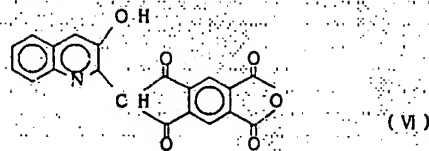
本発明は、顔料、染料、カラー液晶用および偏光板用材料として用いられるイミド型の黄色系の二色性色素の新規な製造法に関するものである。

(従来の技術)

従来、一般式(Ⅰ)のような黄色系のキノフクロン系色素が知られているが、これは、例えばその原料として、式(V)



で示されるキノフクロン-ジカルボン酸、あるいはその酸無水物である式(VI)



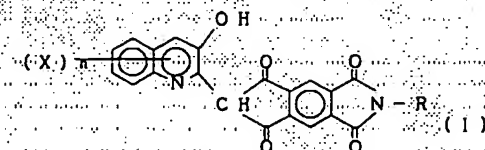
で示される化合物と、式(Ⅲ)

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、キノフクロン-ジカルボン酸系の中間体を原料として、純度よく、目的の二色性色素イミド化合物を得る製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

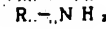
本発明は、一般式(Ⅰ)



(式(Ⅰ)中、Xはハロゲン原子、メチル基、メトキシ基を表わし、nは0または1を表わし、Rは置換または無置換アルキル基、アリール基、複素環基を表わす。)

で示される化合物を製造するに際して、

一般式(Ⅱ)



(Ⅲ)

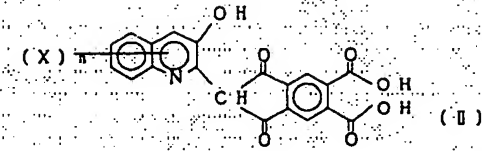
(式(Ⅲ)中、Rは置換または無置換アルキル基、アリール基、複素環基を表わす。)

で示される化合物を加熱反応することにより得ることができる(特開昭52-10341、特開昭52-10342、特開昭62-270664)。

この場合、酸無水物(VI)は、大気中の水分で容易に分解して、ジカルボン酸(V)式との混合物となっている。

しかるに、従来の方法では、式(V)で示されるジカルボン酸と式(Ⅲ)で示されるアミンよりイミドを選択的に合成することは出来ず、前記特開昭に記載される方法では、純度よく、目的のイミド化合物を得ることはできなかった。

そのため、式(V)又は式(VI)を中間体として製造した式(Ⅰ)の化合物を樹脂に混合した時は透明の樹脂成型物が得られない。又、液晶用二色性色素あるいは偏光板用二色性色素とした時は、不純物により二色比が著しく低下するという欠点があり、工業的には採用出来る方法ではなかった。



(式(Ⅱ)中、X、nは式(Ⅰ)のX、nと同一の意味を表わす。)

で示されるジカルボン酸と

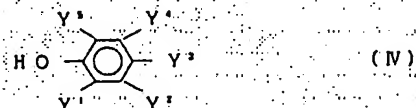
一般式(Ⅲ)



(Ⅲ)

(式(Ⅲ)中、Rは式(Ⅰ)中のRと同一の意味を表わす。)

で示されるアミンを一般式(Ⅳ)



(式(Ⅳ)中、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup>は水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を表わす。)

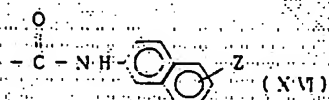
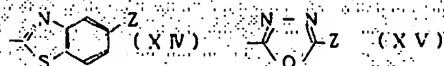
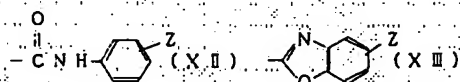
す。)

で示されるフェノール誘導体を溶媒として加熱反応させることを特徴とする式(I)で表わされる化合物を製造方法である。

式(II)中、Xで表わされるキノリン環に置換してもよいハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

式(III)中、Rで示される置換または無置換のアシル基の例としては、炭素数1~20の直鎖又は分岐の炭化水素基：メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、メトキシブチル基、フェノキシエチル基などの直鎖又は分岐の総炭素数1~30のアルコキシアルキル基：クロルメチル基、クロルエチル基、クロルブチル基、フロロメチル基、フロロエチル基、ブロムメチル基、ブロムエチル基、ブロムブチル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基、ヨウ化ブチル基などの炭素数1~20のハロゲノアルキル基：トリフロロメチル基、トリクロロメチル基、ジブロムメチル基、ペンタフ

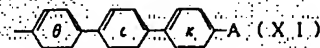
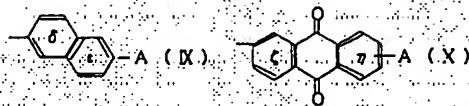
キシ基などの直鎖又は分岐の総炭素数1~6のアルコキシ基などで置換されてもよい。又、Aは水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基、シクロヘキシル基などの直鎖又は分岐又は環状の総炭素数1~20の炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェニルメトキシ基などの直鎖または分岐の総炭素数1~30のアルコキシ基；フェノキシ基などの総炭素数1~22のアリールオキシ基あるいは、下記一般式(XII)、(XIII)、(XIV)、(XV)および(XVI)で表わされる置換基を示す。



ロエチル基、ヘプタフロロプロピル基などのパ

ーハロゲノアルキル基；ベンジル基、フェニルエチル基などのアラルキル基などが挙げられる。

置換または無置換のアリール基の例としては、下記一般式(VII)、(VIII)、(IX)、(X)および(XI)



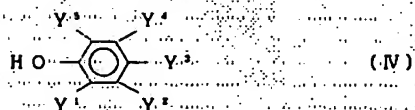
で示される基が挙げられる。

式(VII)~(XI)において、各芳香族環 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\zeta$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 、 $\iota$ および $\kappa$ は、ハロゲン原子；メチル基、エチル基、イソプロピル基などの直鎖又は分岐又は環状の総炭素数1~4の炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、プロポ

(式(XII)~(XVI)のZは水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの分岐又は直鎖の総炭素数1~20の炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基など分岐又は直鎖の総炭素数1~10のアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基などのアリール基；フェノキシ基などの総炭素数1~14のアリールオキシ基；アセトキシ基などのカルボキシ基；クロロメチル基、クロロエチル基などの炭素数1~2のハロゲノアルキル基；トリフロロメチル基などのパーハロゲノアルキル基；ベンジル基、フェニルエチル基などの総炭素数1~20のアラルキル基を示す。

置換または無置換の複素環基の例としては、チオフェン、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、フラン、ピロール、キノリン、ピリジン、メチルピリジンなどの置換又は無置換の複素環基が挙げられる。

式(I)で示されるイミド化合物を製造するに際して、使用する溶媒は、式(IV)



(式 (IV) 中、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$  は水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアルコシカルボニル基、ハロゲン原子を表わす。)

で示されるフェノール誘導体である。

式 (IV) 中、置換または無置換のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの直鎖又は分岐の総炭素数 1~4 の炭化水素基；クロルメチル基、クロルエチル基、フロルメチル基、フロルエチル基、ブロムメチル基、ブロムエチル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基などの炭素数 1~2 のハロゲノアルキル基；トリフロロメチル基、トリクロロメチル基、ジブロムメチル基、ペンタクロロエチル基などのパーハロゲノアルキル基；ベンジル基などのアラルキ

ル基などが挙げられる。

置換または無置換のアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基のような炭素数 1~3 の分岐又は直鎖の炭化水素オキシ基；クロロメトキシ基のようなハロゲノアルコキシ基などが挙げられる。

置換又は無置換のアルコシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基のような炭素数 1~4 の分岐又は直鎖の炭化水素オキシカルボニル基；クロロメトキシカルボニル基のようなハロゲノアルコシカルボニル基などが挙げられる。

ハロゲン原子の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

使用する溶媒の量は、前述の式 (II) で示されるジカルボン酸 1 重量部に対して 1~100 重量部であり、工業的には 5~20 重量部が好ましい。

式 (I) で示されるイミド化合物を製造するに際して、溶媒を加熱する温度は 50~200℃であり、

工業的には 100~170℃が好ましい。又、式 (II) で表わされるジカルボン酸と式 (III) で表わされるアミンはほぼ当量使用する。さらに、必要に応じてキノリン、イソキノリン、ピリジンなどの触媒を添加してもよい。

以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。

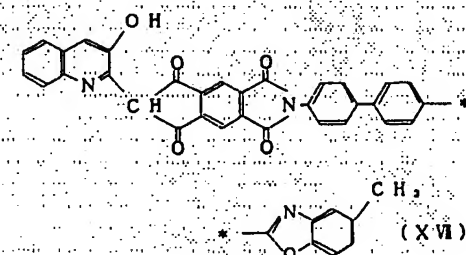
#### (実施例)

##### 実施例 1

3'-ヒドロキシキノフタロン-5,6-ジカルボン酸 377 重量部と 4-アミノ-4'-(5-メチルベンゾオキサゾリル)ビフェニル 301 重量部をイソキノリン 130 重量部、メタクレゾール 3600 重量部中で 150℃に加熱して反応させ、析出した結晶を濾過温度 100℃にて濾別し、メタクレゾール 720 重量部、メタノール 6000 重量部で洗浄、乾燥した。こうして得られた化合物を (甲) とする。

また、3'-ヒドロキシキノフタロン-5,6-ジカルボン酸無水物を原料として特開昭 62-270664

に記載された製造法、すなわち N-メチルピロリドンに溶解した化合物 (甲) の赤外線吸収スペクトルの比較を行った結果、双方のスペクトルピーク値が一致することを確認した (表 1)。



と前記化合物 (甲) の赤外線吸収スペクトルの比較を行った結果、双方のスペクトルピーク値が一致することを確認した (表 1)。

表 1 赤外線吸収スペクトル

	対応するピーク (cm <sup>-1</sup> )		
化合物 (甲)	1780	1722	1648
化合物 (XVI)	1779	1721	1647

赤外線吸収スペクトルピーク 1780cm<sup>-1</sup> はイミド基の吸収を示している。

また、表 2 に示すように化合物 (甲) の元素分

析値は化合物(XVII)の計算値とよく一致している。

表2 元素分析値

	C (%)	H (%)	N (%)
計算値	73.21	3.75	9.49
実測値	72.98	3.71	9.42

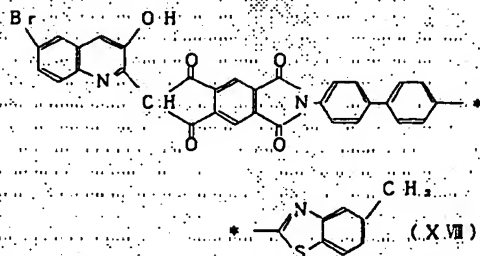
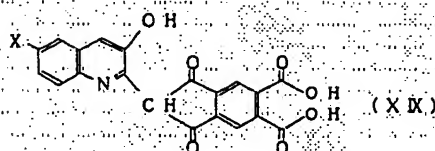
表1および表2の結果より、化合物(甲)は、式(XVII)のイミド化合物であることを確認した。

なお、化合物(甲)の収率は95%、液体クロマトグラフによる純度は98%であった。

#### 実施例2

3-ヒドロキシ-6'-プロモキノフタロン-5,6-ジカルボン酸 456重量部と4-アミノ-(4'-ベンゾチアゾリル)ビフェニル 301重量部をイソキノリン 130重量部、o-クロロフェノール 9000重量部中で、160℃に加熱して反応させ、析出した結晶を濾過温度 130℃にて濾別し、o-クロロフェノール 900重量部、メタノール 7000重量部で洗浄、乾燥し、式(XVII)の化合物を得た。

その結果を表5に示す。



得られた化合物の元素分析値を表3に示す。

表3 元素分析値

	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Br (%)
計算値	64.83	2.79	5.82	4.44	11.06
実測値	64.77	2.72	5.60	4.28	10.99

また、式(XVII)の化合物の収率は94%、純度は98%であった。

#### 実施例3～9

表4に示すモノ置換アミンと下記一般式(XIX)のジカルボン酸誘導体を用いて、各種溶剤中で反応を行い、相当する式(I)のイミド化合物を得た。

イミド化反応物の確認は、元素分析で行った。

表 4

実施例	(XN) のX	アミ ン	溶 媒	反応温度(℃)	収率(%)
3	H		m-クレゾール	130	88
4	H		o-クレゾール	150	86
5	CH <sub>3</sub>		m-クレゾール	130	87
6	H		エチルフェノール	150	90
7	Cl		o-クロロフェノール	170	92
8	I		o-クレゾール	150	88
9	F		エチルフェノール	150	83

表 5 元素分析値

	( 上段 計算値 下段 理論値 )		
	C (%)	H (%)	N (%)
実施例 3	75.32	4.56	6.13
	75.23	4.47	6.08
" 4	73.63	3.51	6.96
	73.41	3.36	6.84
" 5	76.76	4.06	5.84
	76.62	4.02	5.77
" 6	70.69	3.25	5.89
	70.65	3.19	5.80
" 7	69.72	3.07	8.13
	69.65	2.88	7.93
" 8	64.11	3.00	5.22
	63.06	2.93	5.04
" 9	66.05	4.85	6.42
	66.00	4.83	6.31

## 〔発明の効果〕

本発明の方法は、キノフクロン系ジカルボン酸を原料としてイミド化合物を合成し、かつ、従来の方法で製造した二色性色素以上の高純度色素を得ることが出来る点において優れた製造方法である。

特許出願人 三井東圧化学株式会社